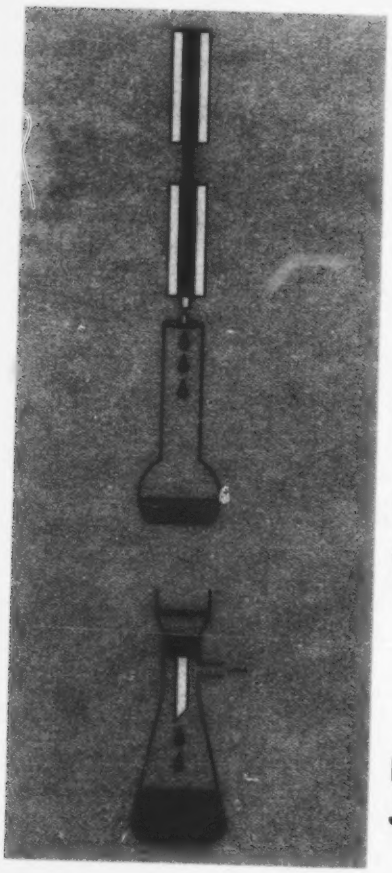
Environmental Protection Series



Reference Method for the Determination of Adsorbable Organic Halogens (AOX) in Waters and Wastewaters

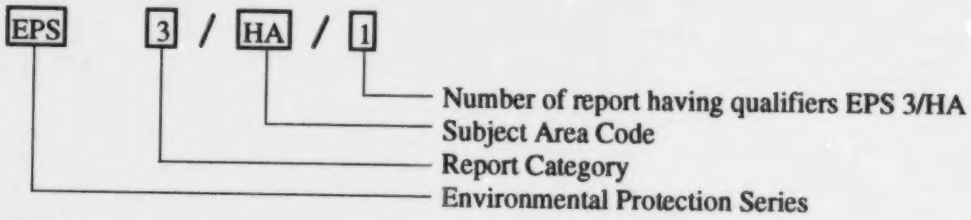
Reference Method EPS 1/RM/16
January 1992

Canada

Environment Canada Environnement Canada

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:



Categories

1 Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2 Problem Assessments and Control Options
3 Research and Technology Development
4 Literature Reviews
5 Surveys
6 Social, Economic and Enviromental Impact Assessments
7 Surveillance
8 Policy Proposals and Statements
9 Manuals

Subject Areas

AG Agriculture
AN Anaerobic Technology
AP Airborne Pollutants
AT Aquatic Toxicity
CC Commercial Chemicals
CE Consumers and the Environment
CI Chemical Industries
FA Federal Activities
FP Food Processing
HA Hazardous Wastes
IC Inorganic Chemicals
MA Marine Pollutants
MM Mining and Ore Processing
NR Northern and Rural Regions
PF Paper and Fibres
PG Power Generation
PN Petroleum and Natural Gas
RA Refrigeration and Air Conditioning
RM Reference Methods
SF Surface Finishing
SP Oil and Chemical Spills
SRM Standard Reference Methods
TS Transportation Systems
TX Textiles
UP Urban Pollution
WP Wood Protection/Preservation

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0H3, Canada

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Reference Method for the Determination of Adsorbable Organic Halogens (AOX) in Waters and Wastewaters

Wastewater Technology Centre
Conservation and Protection
Environment Canada

and

Pulp and Paper Research
Institute of Canada (PAPRICAN)

Reference Method EPS 1/RM/16
January 1992

92-02604/

CANADIAN CATALOGUING IN PUBLICATION DATA

Main entry under title:

Reference method for the determination of adsorbable organic halogens (AOX) in waters and wastewaters

(Reference method ; 1/RM/16)
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Méthode de référence en vue du dosage des halogènes organiques adsorbables (AOX) dans les eaux naturelles et les eaux usées.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-662-58702-2
DSS cat. no. En49-24/1-16

1. Wood-pulp industry -- Canada -- Waste disposal.
2. Factory and trade waste -- Canada. 3. Halogens.
I. Wastewater Technology Centre (Canada).
II. Pulp and Paper Research Institute of Canada.
III. Canada. Environment Canada. IV. Series:
Report (Canada. Environment Canada) ; EPS 1/RM/16.

TD899.W65R43 1991 676'.042 C92-099529-2E

©Minister of Supply and Services Canada 1992
Cat. No. En 49-24/1-16
ISBN 0-662-58702-2

Readers' Comments

Inquiries pertaining to the use of this reference method should be directed to:

Jim Fraser
Wastewater Technology Centre
Conservation and Protection
Environment Canada
Burlington, Ontario
L7R 4L7

Additional copies of this document can be obtained from:

Environmental Protection Publications
Technology Development Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Foreword

This method for the analysis of Adsorbable Organic Halogens (AOX) in aqueous solutions was developed jointly by Environment Canada's Wastewater Technology Centre and the Pulp and Paper Research Institute of Canada (PAPRICAN). It focuses primarily on process streams and effluents from the pulp and paper industry, although it is applicable to all aqueous media. Two methods for analyzing such samples, namely the column method and the shaker method, are described in detail.

Although there are other methods in use, this reference method was developed to provide a standard for comparison across Canada.

Table of Contents

Foreword v
List of Figures viii
List of Tables viii

Section 1
Introduction 1

Section 2
Scope 2

Section 3
Apparatus 3

Section 4
Reagents and Materials 6

Section 5
Sampling 7

Section 6
Procedure 8
6.1 Column Adsorption Method 8
6.2 Shaker Adsorption Method 9
6.3 Blanks 9
6.4 Instrument Working Range 10
6.5 Quality Control 10

Section 7
Calculations 11
7.1 Column Method 11
7.2 Shaker Method 11

Section 8
Report 12

Section 9
Precision 13

Section 10
Cleaning Procedures 14

References 15
Bibliography 15

Appendix
Related Methods 16

List of Figures

1 Adsorption Onto Carbon 4
2 Combustion Section of AOX Analyzers 5
3 Microcoulometric Titration Cells 5

List of Tables

1 Examples of Dilution Factors for Various Types of Mill Effluents 8
2 Precision of AOX Results 13
3 AOX Interlaboratory Study 13

Section 1

Introduction

In this method, halogenated organic material in an acidified effluent sample is adsorbed on granular activated carbon (GAC). Inorganic halogens that also adsorb on the carbon are removed by washing with a nitrate solution. The GAC with adsorbed organic material is then pyrolyzed in a combustion furnace and the resulting halogens, including chloride, bromide and iodide, are determined by microcoulometric titration and reported as chloride. Fluorinated organics are not detectable.

The adsorption can be carried out either in GAC-packed columns (column method) or by shaking the sample with GAC for a specified time (shaker method). Both adsorption procedures are described in this method. The results of two interlaboratory studies with kraft mill bleachery effluents (Bethge *et al.*, 1989; Fraser and Reeve, 1989) have shown that, in most cases, there is a good agreement between the two procedures. In final effluents, treated or untreated, results of these studies have shown that both methods agreed within 5%. With chlorination-stage effluent or samples high in suspended solids, however, some laboratories have reported that the column and shaker methods can yield significantly different AOX results. Therefore, the same adsorption procedure must be adopted when comparing AOX results on such samples. For regulatory purposes on final effluents, either method may be applied since they both agree within 5%.

Section 2

Scope

This method is applicable to all types of waters and wastewaters. Organic halides determined by this method are referred to as Adsorbable Organic Halogens (AOX) and include organically-bound halogens present in dissolved or suspended form. Other methods for determining organic halogens, such as TOCl methods (Sjöström *et al.*, 1982) or APHA Standard Method 5320 (see Appendix), produce results that may differ from those obtained by the AOX method.

In general, most halogenated organic compounds are recovered by adsorption on activated carbon. However, some volatile material, such as chloroform, is only partially recovered. In addition, certain compounds, such as chloroethanol, are poorly adsorbed on the activated carbon. Other compounds, such as chloroacetic acid, can be desorbed by the nitrate wash and are therefore incompletely recovered. As the concentration of these compounds in waters and wastewaters is relatively low, the AOX provides a good estimate of total organically-bound halogens in a sample. In pulp mill effluents, the amount of organically-bound bromine and iodine is negligible. Accordingly, the AOX in these samples consists almost entirely of organically-bound chlorine.

Section 3

Apparatus

Items a., b., and f. to i. are required for the column method, and items c. to h. for the shaker method.

a. Adsorption module -- Depending on the manufacturer of AOX analyzers, adsorption modules are supplied with either pressurized sample reservoirs or automatic burettes. Samples are delivered at a constant flow rate to two GAC-packed glass columns connected in series, and each column is contained in a column housing (Figure 1(a) or (b)).

b. Volumetric flasks -- 50 and 100 mL.

c. Mixing apparatus -- capable of thoroughly mixing the sample and activated carbon. This can either be an orbital-type shaker with adjustable power or a wrist-arm shaker.

d. Erlenmeyer flasks -- 250 mL, graduated, with glass stoppers or PTFE-lined screw caps. To be used with an orbital-type shaker.

e. Culture tubes -- 50 mL or larger glass tubes with tightly fitting PTFE-lined screw caps. To be used with a wrist-arm shaker.

f. Filtering unit for vacuum filtration (Figure 1(c)) -- available, for example, from Millipore.

g. Polycarbonate membrane filters -- 25-mm diameter, 0.4-μm pore diameter, available from Nuclepore. The chloride content per filter should not exceed 0.2 μg.

h. AOX analyzer module -- The analyzer module consists of a multizone combustion chamber and a microcoulometer titration cell. The GAC with adsorbed organic material (and polycarbonate filter, in the case of the shaker method) is placed inside a quartz boat which is then inserted into a sample inlet port.* The boat is first moved into a prepyrolysis zone where water and other volatiles are evaporated, and then into the combustion zone maintained at a temperature of at least 800°C (Figure 2). All the organic material in the boat (including the volatiles) is combusted in a flow of oxygen and the evolved gases are transported with a carrier gas into the microcoulometer titration cell. Figure 3 illustrates the different designs of titration cells commercially available. Silver ions, from a generator silver electrode, precipitate halogen ions to produce silver halides. The current required to replace the depleted silver ions is integrated and is then reported as an equivalent amount of chloride in micrograms or nanograms. Monitoring of the cell EMF, integration and conversion to concentration units, is accomplished electronically within the instrument.

AOX analyzers are available from the following manufacturers:

---

* If the shaker adsorption method is used, a larger quartz boat and pyrolysis tube are required to accommodate the polycarbonate filter.

- Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japan;
- Rosemount Analytical, Dohrmann Division, Santa Clara, California;
- Euroglas BV, Delft, Netherlands (shaker adsorption only).

i. Integrator -- In commercially-available instruments, the integrator is incorporated into the AOX analyzer. A strip chart recorder is also recommended to diagnose various operating problems, such as detector malfunction.

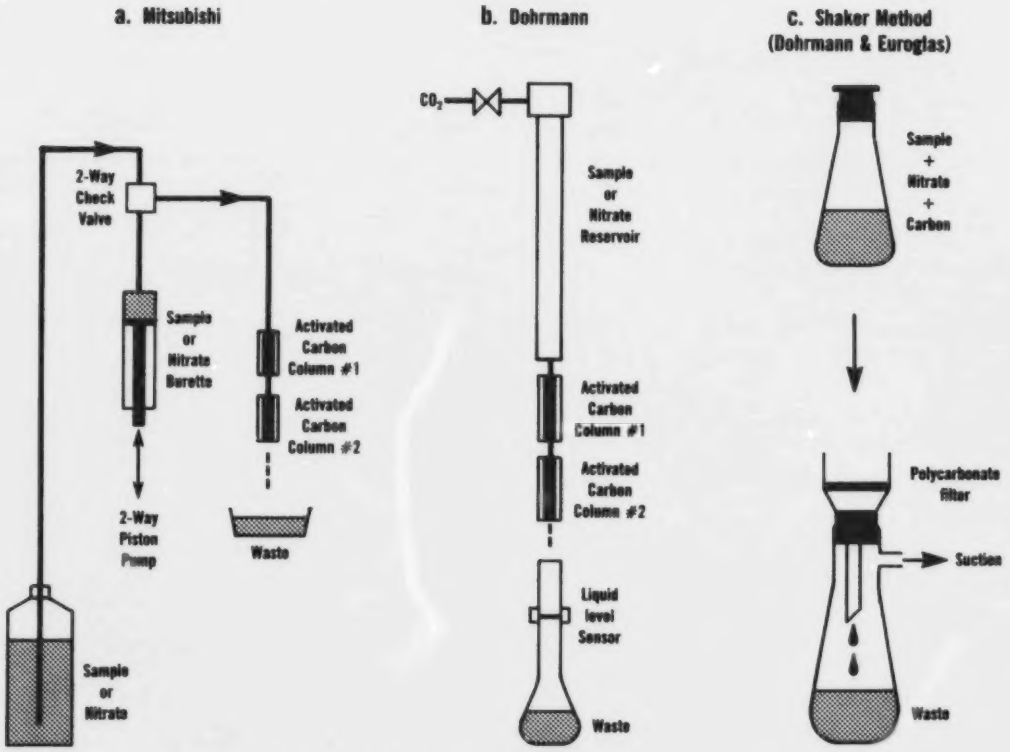


Figure 1 **Adsorption Onto Carbon (Odendahl *et al.*, 1990)**
a. and b. Column Adsorption Method
c. Shaker Method

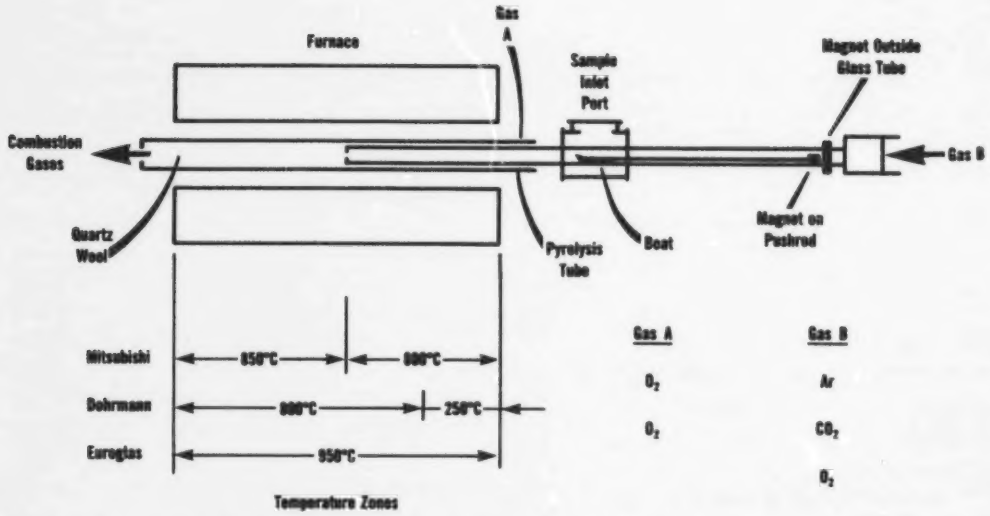


Figure 2 Combustion Section of AOX Analyzers (Odendahl *et al.*, 1990)

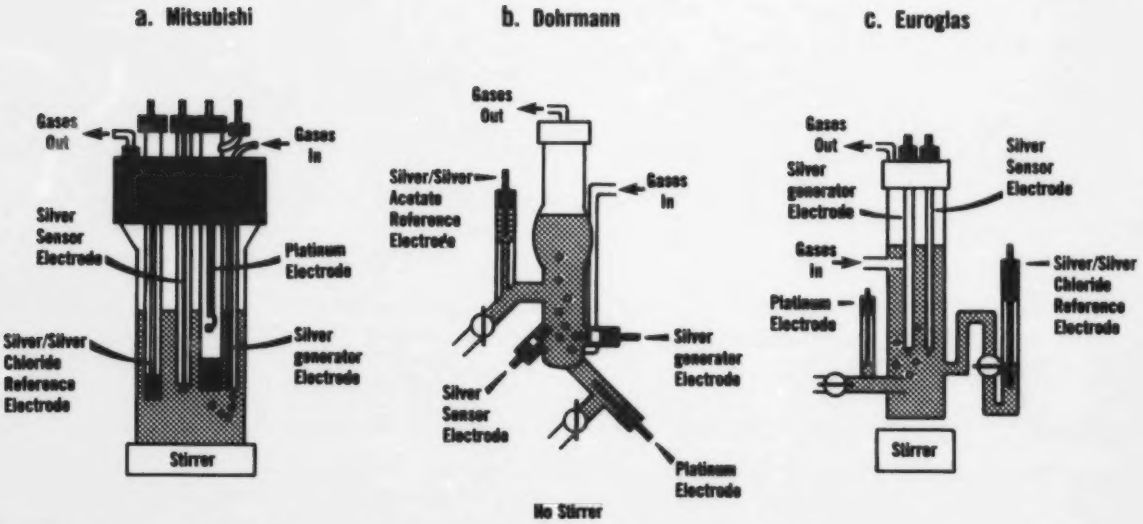


Figure 3 Microcoulometric Titration Cells (Odendahl *et al.*, 1990)

Section 4

Reagents and Materials

Water used in preparing various solutions shall be reagent water Type II or better.* Also, it should not contain more than 2 µg/L of organically-bound chlorine.

ALL CHEMICALS MUST BE OF ANALYTICAL GRADE UNLESS OTHERWISE INDICATED.

a. Granular activated carbon (GAC), screened to 150/75 µm standard sieve (100/200 mesh, Tyler equivalent), and with a chlorine content below 25 µg/g. This can be obtained from suppliers of AOX analyzers.** Activated carbon must have minimal exposure to the laboratory atmosphere and under no circumstances should it be used or stored, in or adjacent to, laboratories that use halogenated compounds, such as chlorinated solvents or hydrochloric acid.

b. Noncombustible insulating material, such as cerafelt, available from manufacturers of AOX analyzers. This is formed into plugs to hold GAC in the prepared columns.

c. Carbon dioxide, nitrogen, or argon, purity 99.99%. Carbon dioxide or nitrogen is used in the adsorption module. Argon or carbon dioxide is used as carrier gas in the combustion chamber (Figure 2). Follow the manufacturer's recommendations.

d. Oxygen, purity 99.99%, used for combustion.

e. Aqueous acetic acid, 70 to 80%, as recommended by the manufacturer.

f. Nitric acid, HNO_3, concentrated.

g. Sodium sulphite (anhydrous), Na_2SO_3, crystals.

h. Sodium chloride standard, NaCl. Dissolve 0.1648 g NaCl and dilute to 100 mL with water; 1µL = 1 µg Cl^-.

i. Ammonium chloride standard, NH_4Cl. Dissolve 0.1509 g NH_4Cl and dilute to 100 mL with water; 1µL = 1µg Cl^-.

j. Nitrate solution, 5.0 g/L as NO_3^-. Dissolve 8.2 g KNO_3 in water. Adjust to pH 2 with nitric acid and dilute to 1 L.

k. Trichlorophenol stock solution. Dissolve 1.856 g 2,4,6-trichlorophenol in methanol (HPLC grade) and dilute to 100 mL with methanol; 1µL = 10 µg Cl^-.

l. Trichlorophenol standard solution. Make a 1:20 dilution of the trichlorophenol stock solution with methanol; 1 µL = 0.5 µg Cl^-.

---

* The specifications for Reagent Water are described in ASTM D1193-77. Type II Reagent Water has the following specifications:

Total matter, max: 0.1 mg/L
Electrical conductivity, max: 1.0 µS/cm at 25°C
Minimum color retention time of potassium permanganate: 60 min
Maximum soluble silica: not detectable

** Activated carbon is also supplied in powdered form by some manufacturers of AOX analyzers. Differences in adsorption affinity between granular and powdered carbon have not been established.

Section 5

Sampling

The sampling location must be chosen carefully to ensure that there is sufficient agitation and that the sample is representative of the effluent stream under study.

Collect composite samples over an appropriate time period and store in amber glass bottles with PTFE-lined caps. If amber bottles are not available, polyethylene bottles can be used, but these must be stored in the dark.

Acidify samples taken downstream of a biological treatment plant to pH 1.5 to 2.0 with nitric acid. Completely fill the bottles with sample, and seal.

For bleach plant effluents containing residual chlorine, add sodium sulphite crystals.*

If samples cannot be analyzed promptly, refrigerate at 4°C with minimal exposure to light.** Storage time and temperature must be reported in all cases.

---

* Sodium sulphite must be added to reduce any residual chlorine which could otherwise react with organic material in the sample to form organically-bound chlorine. To test for residual chlorine, transfer 5 to 10 mL of sample to a test tube. Dissolve a few crystals of potassium iodide in the sample, then add 3 to 5 drops of a 1% starch solution. A blue colour indicates that residual chlorine is present. Other oxidants may give the same reaction.

It may be necessary to adjust the amount of sodium sulphite added to the sample depending on the result of the starch test. Adding too much sulphite must be avoided because it could give misleadingly low results. Start with 5 mg/L and add more if necessary, until the blue colour disappears. The test for residual chlorine and addition of sodium sulphite, if necessary, must be carried out at the time of sampling.

** No statistically significant changes have been observed in the AOX concentration of final kraft mill effluent over a 12-week storage period under these conditions. However, other kraft mill process streams, including C-stage and E-stage, have displayed instability within two days of sampling and therefore should be analyzed promptly.

Samples should not be stored frozen. Immediate freezing of C- and E-stage effluents showed no significant improvement in stability over those that were refrigerated. In fact, repeated freezing and thawing produced gross instability in all sample types studied.

Section 6

Procedure

It is essential that all steps of the procedure be conducted in a halogen-free atmosphere. In order to avoid possible halogen contamination, always use appropriate equipment, such as measuring spoon, forceps, or tweezers, when manipulating various materials (e.g., GAC, polycarbonate filter, quartz boat) used in this test.

6.1 Column Adsorption Method

Shake the sample bottle vigorously before taking an aliquot to ensure homogeneity. Use of a stirring bar and a magnetic stirrer can facilitate mixing. If the sample contains a high level of suspended solids, it must be mixed continuously during sampling. A wide-bored pipette is convenient for such samples. Any material adhering to the walls of the pipette must be rinsed off.

In most cases, samples must be diluted to bring their AOX concentration within the linear range of the instrument. This range may vary with the type of instrument used and must be determined from a working range curve. Examples of dilution factors for various types of mill effluents are given in Table 1. Other types of waters and wastewaters may require considerably less dilution, or none at all. The final pH after dilution must be 1.5 to 2.0. The pH is adjusted with nitric acid using a pH meter or pH probe.

If the diluted sample contains little or no suspended solids, proceed as described under Case 1 - Samples not requiring pre-filtration. If the adsorption column becomes plugged, however, the sample must first be filtered, as described under Case 2 - Samples requiring pre-filtration. Plugging is not likely with most samples since the level of suspended solids is usually negligibly low after dilution.

Case 1 - Samples not requiring pre-filtration

Using the measuring spoon provided with the instrument, pack two adsorption glass columns with approximately 40 mg of GAC each, and with plugs of cerafelt at both ends. Insert each column in its housing, connect the columns in series, and attach them to the adsorption module.

Deliver a measured aliquot of sample, diluted if necessary, (up to 100 mL, typically 25 to 50 mL) into the sample container of the adsorption module and start the flow of sample through the columns. Depending on the type of adsorption module used, the flow

Table 1 Examples of Dilution Factors for Various Types of Mill Effluents

Effluent	Dilution Factor
Chlorination	500 to 1000
Extraction	500 to 1000
Combined (untreated)	100
Combined (treated)	50

rate is either pre-set at 3 mL/min or can be adjusted as required.

After the sample has passed through the columns, stop the flow, rinse the reservoir of the adsorption module with about 10 to 20 mL of water, and then wash the columns with 4 mL of nitrate solution at a flow rate of 1 to 3 mL/min or as recommended by the manufacturer.

Remove the top column from its housing, and using a clean ejector rod (supplied by the manufacturer), eject the GAC and cerafelt plugs into the sample boat.

Pyrolyze the GAC and determine the halogen content. Repeat for the bottom column. The microcoulometric titration is carried out by the instrument and an absolute value of halide content in µg or ng is obtained on the readout of the instrument. A strip-chart recorder may be used to monitor the titration cell.

Of the total organic halogen measured on both columns, 90% or more should be adsorbed on the top column and 10% or less on the bottom one. If more than 10% is adsorbed on the bottom column, repeat the analysis with a more diluted sample. Reducing the sample flow rate may also improve recovery on the top column.

Run the determination at two levels of dilution. If there is more than a 10% discrepancy between duplicate values, repeat the determination at a different dilution.

Case 2 - Samples requiring pre-filtration

Filter the required amount of sample, diluted if necessary, through a polycarbonate membrane filter using the filtering unit. Perform a separate AOX analysis on the filtrate as described in Case 1. Replace the flask in the filtering unit with a clean one and wash the filter with 4 mL of nitrate solution (Section 4j.). Combust the filter and solids and determine the halogen content as described previously. The AOX content of the solids must be added to that of the filtrate to give the total AOX of the sample.

Run the determination at two levels of dilution. If there is more than a 10% discrepancy between duplicate values, repeat the determination at a higher dilution.

6.2 Shaker Adsorption Method

Follow the same guidelines for sample dilution and acidification as given for the column method.

Pipet an appropriate volume of the acidified sample into a 250-mL Erlenmeyer flask or a 50-mL culture tube. Add 40 mg of GAC (dispensed with the measuring spoon), 5 mL of nitrate solution, and stopper the flask. Shake for 1 hour on the mixing apparatus to ensure that the sample and GAC are thoroughly mixed.

At the end of this period, filter through the polycarbonate membrane filter using the filtering apparatus. Rinse the flask and the sides of the filtering funnel with small portions of nitrate solution, about 25 mL in all. After disconnecting the filtering unit, rinse the upper portion of the filter tube with a minimal amount of nitrate solution (2 to 5 mL) to completely transfer any remaining GAC onto the polycarbonate filter.

Transfer the filter with GAC onto the quartz boat and pyrolyze the filter and GAC to determine the halogen content.

Run the determination at two levels of dilution. If there is more than a 10% discrepancy between duplicate values, repeat the determination at a higher dilution.

6.3 Blanks

Method blank - Repeat the entire procedure outlined for either the column or shaker adsorption method substituting water for the sample. The amount of GAC used for sample and blank must be the same. The use of the measuring spoon is recommended to ensure

that a constant amount of GAC is always delivered to the boat. The blank value should be less than 2 µg for 100 mL of water passed through the column. Duplicate method blank determinations must be performed each day that samples are analyzed.

GAC blank - Directly pyrolyze a sample of GAC ensuring that the amount used for blank and sample is the same. Use the measuring spoon for this purpose. Duplicate blank determinations must be performed each day that samples are analyzed. The GAC should not have a blank value greater than 25 µg/g.

Polycarbonate filter blank - This is used only for samples requiring pre-filtration, column method. Directly pyrolyze a polycarbonate membrane filter and determine its halogen content. Duplicate blank determinations must be performed on each batch of filters.

6.4 Instrument Working Range

Determine the linear range of the instrument by analyzing several aliquots of 2,4,6-trichlorophenol standard solution. A typical range is 0.5 to 50 µL but higher volumes may be used. Directly inject onto the GAC and determine the chloride content, corrected for the GAC blank, after pyrolysis.

Plot the readout in µg against the expected chloride content. This curve is used to establish the linear working range of the instrument, based on which, optimum sample dilutions can be determined. The working range must be determined initially and should then be checked occasionally or after major servicing to the instrument.

Although the method provides linearity for up to 50 µg of chloride, it is not recommended that samples containing more than 25 µg of chloride be run as this would considerably lengthen the cell recovery time.

6.5 Quality Control

a. Sodium chloride standard - This is used to check the function of the titration cell and microcoulometer. Directly inject 10 µL of this standard into the acetic acid solution of the titration cell. Avoid contact with the electrodes. The amount of chloride detected should be within 5% of the expected value. This standard check must be performed each day that samples are analyzed.

b. Standard reference solution - Each day that samples are analyzed, inject aliquots of trichlorophenol standard solution directly onto the GAC in the quartz boat. Make at least two injections of different volumes and within the linear range of the instrument. The AOX value must be corrected for the GAC blank. Recovery should be within 95 to 105% of the expected value. If it is too low, use the ammonium chloride standard to check for possible loss of hydrogen halide in the pyrolysis furnace and at the entrance of the titration cell.

c. Ammonium chloride standard - To check for possible loss of hydrogen halide, directly inject 10 µL of this standard onto the quartz boat. Recovery should be at least 95%. It is preferable to use a quartz boat reserved for this purpose, since an encrusted boat can reduce the recovery significantly. This is not a routine test and should be performed only when loss of halide due to leakage is suspected.

d. Spike recovery - It is recommended that spike addition measurements be made with trichlorophenol on a daily basis. This is particularly advisable for samples that are being analyzed for the first time or for those types of samples not frequently analyzed. A recovery of at least 90% of the added standard should be obtained. Low recovery could be due to matrix effects, such as the presence of a high level of organic material. Analyzing the sample at several levels of dilution can also help pinpoint such problems.

Section 7

Calculations

Calculate the AOX value of the sample, as chloride, from one of the following equations.

7.1 Column Method

Case 1: Samples not requiring pre-filtration

$$[\text{AOX}]\ \text{mg/L} = \frac{(C_1 + C_2 - C_3) \times d}{1000 \times V} \qquad (1)$$

where C_1 = AOX in the top GAC column, µg

C_2 = AOX in the bottom column, µg

C_3 = mean of AOX values from duplicate method blanks, µg. Each method blank is the sum of the AOX in both columns.

d = dilution factor

V = volume of sample adsorbed, L

The factor of 1000 converts from µg/L to mg/L.

Case 2: Samples requiring pre-filtration

$$[\text{AOX of solids}]\ \text{mg/L} = \frac{(C_4 - C_5) \times d}{1000 \times V} \qquad (2)$$

where C_4 = AOX of solids and polycarbonate filter, µg

C_5 = mean of AOX values from duplicate polycarbonate filter blanks, µg

d = dilution factor

V = volume of sample filtered, L

Total AOX of sample, mg/L = AOX of filtrate (from Equation 1) + AOX of solids (from Equation 2).

7.2 Shaker Method

$$[\text{AOX}]\ \text{mg/L} = \frac{(C_1 - C_2) \times d}{1000 \times V} \qquad (3)$$

where C_1 = AOX on GAC and polycarbonate filter, µg

C_2 = mean of AOX values from duplicate method blanks, µg

d = dilution factor

V = volume of sample adsorbed, L

The factor of 1000 converts from µg/L to mg/L.

Section 8

Report

Report the mean of duplicate determinations to three significant figures for AOX values above 10 mg/L and to two significant figures for values below 10 mg/L. Specify the storage time and temperature of each sample. State any departure from the standard procedure.

In the case of pulp mill effluents, AOX results are generally expressed in terms of kg/tonne of pulp. Conversion from mg/L to kg/tonne is accomplished from measurements of effluent flows and production rates.

Section 9

Precision

(a) Within-lab variation - The test precision was determined using the data from 171 duplicate AOX determinations on various types of mill effluent. As indicated in Table 2, the precision was not directly proportional to the AOX level, but was best represented by splitting the data into three ranges and calculating the precision for each of the ranges.

(b) Interlaboratory variation - An interlaboratory study was conducted on six kraft mill effluent samples with 21 laboratories using either the column or shaker method (Fraser and Reeve, 1989). The results are shown in Table 3.

Table 2 Precision of AOX Results

Test Range AOX (mg/L)	Number of Duplicates	Standard Deviation	Coefficient of Variation (%)	Repeatability (based on average of duplicates) (%)
0 to 10	29	0.52	9.12	18.7
10.1 to 50	80	1.10	3.79	7.5
50.1 to 350	62	3.69	2.84	5.7

Table 3 AOX Interlaboratory Study

Sample	Mean of 21 laboratories AOX, mg/L	Standard deviation mg/L	Coefficient of variation %
1	216	23.2	11
2	5.9	1.1	19
3	2.9	0.6	21
4	32.8	4.3	13
5	7.4	0.6	8
6	3.8	0.6	16

The samples listed in Table 3 are identified as follows:

1 -- chlorination stage effluent
2 -- biologically treated final effluent
3 -- sample No. 2 diluted twice
4 -- extraction stage effluent
5 -- untreated combined effluent
6 -- sample No. 5 diluted twice

Section 10

Cleaning Procedures

The titrimetric cell, complete with electrodes, should be flushed at least once each day that samples are analyzed. Flushing may be required more often depending on the sample matrices and concentrations being analyzed or overall cell performance. The flushing procedure is as follows:

- drain the cell;
- rinse with distilled or deionized water;
- rinse with acetone;
- rinse three times with distilled or deionized water;
- rinse twice with electrolyte; and
- recharge the cell with electrolyte and allow it to stabilize before using.

If a visible film of material remains on the walls of the titration vessel after cleaning, the cell must be cleaned more thoroughly using chromic acid. For this purpose, the cell must be detached from the combustion unit, all electrodes except the reference electrode must be removed and their ports plugged with solid septa. Extreme care must be taken to prevent chromic acid from coming in contact with either the reference cell or the side arm leading to it. A strong detergent and a bottle brush may also be used. With continuous use, electrodes should last at least five to six months.

The combustion tube should also be cleaned regularly, depending on use. To do this, the furnace is switched off and the tube removed.

CAUTION: The combustion tube remains hot for some time and therefore should be handled only at the cool end. After cooling, the tube may be cleaned with chromic acid. Sintering of the quartz will eventually cause poor performance, generally reflected as low spike recoveries and tailing of peaks. With continuous use, combustion tubes should generally last at least three to four months.

The sample reservoirs on the adsorption unit should be washed at least once a month with hot water and detergent and a bottle brush. They must then be thoroughly rinsed with hot tap water, distilled water and nitrate washing solution.

All 'O' rings at the various interfaces should be routinely checked for wear or cracking.

These cleaning procedures may vary according to manufacturer's recommendations.

References

Bethge, P.O., Y. Frisk, and H.L. Hardell, "Determination of Chlorinated Organics in Pulp Mill Effluents", STFI Report No. 63 from the SSVL Project "Environment 90" (October, 1989).

Fraser, J.L. and D.W. Reeve, "Adsorbable Organic Halogen, Interlaboratory Comparison Study", CPPA Technical Section Preprints, *Pacific Coast and Western Branches Conference*, Whistler, B.C. (May 24-27, 1989).

Odendahl, S.M., K.M. Weishar, and D.W. Reeve, "Chlorinated Organic Matter in Bleached Chemical Pulp Production. Part II: A Review of Measurement Techniques for Effluents", *Pulp Paper Can.*, *91*(4), T136 (1990).

Sjöström, L., R. Radeström, and K. Lindström, "Determination of Total Organic Chlorine in Spent Bleach Liquors", *Svensk Papperstid.*, *85*(3), R7 (1982).

Bibliography

Dressman, R.C. and A.A. Stevens, "The Analysis of Organohalides in Water - An Evaluation Update", *J. Am. Water Works Assoc.*, *75*(8), 431 (1983).

Stevens, A.A., R.C. Dressman, R.K. Sorrell, and H.J. Brass, "Organic Halogen Measurements: Current Uses and Future Prospects", *J. Am. Water Works Assoc.*, *77*(4), 146 (1985).

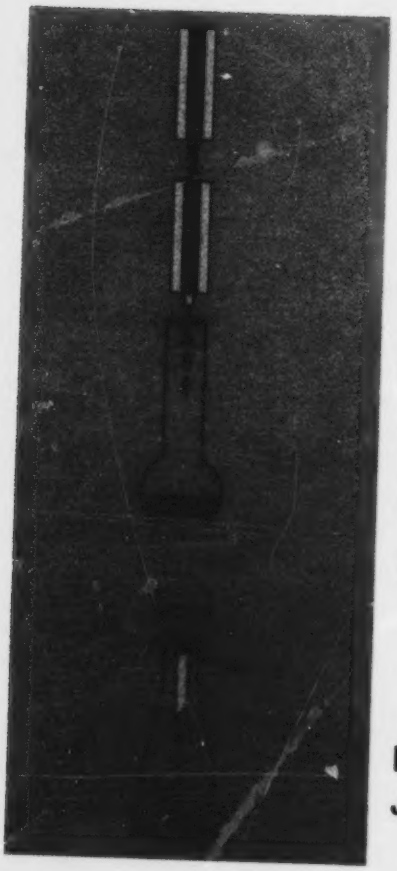
Takahashi, Y., R.T. Moore, and R.J. Joyce, "Measurement of Total Organic Halides (TOX) and Purgeable Organic Halides (POX) in Water Using Carbon Adsorption and Microcoulometric Determination", in: *Chemistry in Water Reuse*, Vol. 2, W.J. Cooper (ed.), Ann Arbor, Mi, Ann Arbor Science Publishers, Chapter 7, pp. 127-146 (1981).

Appendix

Related Methods

1. APHA Standard Method 5320. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Published by APHA, AWWA and WPCF, 17th Edition, 1989.
2. German Standard DIN 38409.
3. SCAN-W 9:89.
4. U.S. EPA Method 9020.

Série de la Protection de l'environnement



Méthode de référence en vue du dosage des halogènes organiques adsorbables (AOX) dans les eaux naturelles et les eaux usées

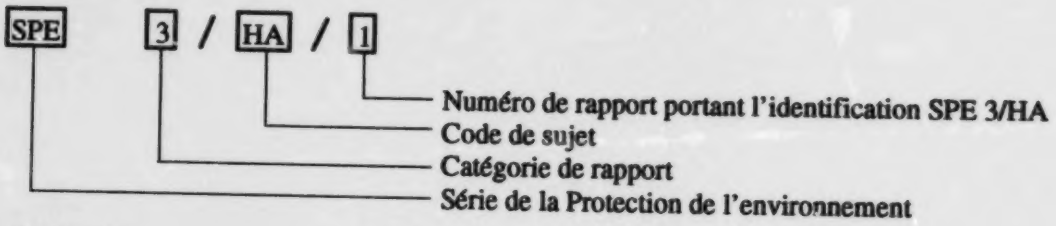
Méthode de référence SPE 1/RM/16
Janvier 1992

Canada

Environnement Canada | Environment Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1 Règlements/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2 Évaluation des problèmes et options de contrôle
3 Recherche et développement technologique
4 Revues de la documentation
5 Inventaires, examens et enquêtes
6 Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7 Surveillance
8 Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9 Guides

Sujets

AG Agriculture
AN Technologie anaérobie
AP Polluants atmosphériques
AT Toxicité aquatique
CC Produits chimiques commerciaux
CE Consommateurs et environnement
CI Industries chimiques
FA Activités fédérales
FP Traitement des aliments
HA Déchets dangereux
IC Chimie inorganique
MA Pollution marine
MM Exploitation minière et traitement des minéraux
NR Régions du Nord et rurales
PF Papier et fibres
PG Production d'électricité
PN Pétrole et gaz naturel
RA Réfrigération et climatisation
RM Méthodes de référence
SF Traitements de surface
SP Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM Méthodes de référence normalisées
TS Systèmes de transport
TX Textiles
UP Pollution urbaine
WP Protection/préservation du bois

Des sujets et des codes additionnels sont ajoutés au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

Printed on recycled paper

Imprimé sur du papier recyclé

Méthode de référence en vue du dosage des halogènes organiques adsorbables (AOX) dans les eaux naturelles et les eaux usées

par

le Centre technique des eaux usées
Conservation et Protection
Environnement Canada

et

l'Institut canadien de recherches
sur les pâtes et papiers (PAPRICAN)

Méthode de référence SPE 1/RM/16
Janvier 1992

DONNÉES DE CATALOGAGE AVANT PUBLICATION (CANADA)

Vedette principale au titre:

Méthode de référence en vue du dosage des halogènes organiques adsorbables (AOX) dans les eaux naturelles et les eaux usées

(Méthode de référence ; SPE 1/RM/16)
Texte en français et en anglais disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. addit.: Reference method for the determination of adsorbable organic halogens (AOX) in waters and wastewaters.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-662-58702-2
N° de cat. MAS En49-24/1-16

1. Pâte à papier -- Industrie -- Canada -- Déchets -- Élimination. 2. Déchets industriels -- Canada. 3. Halogènes. I. Centre technique des eaux usées (Canada). II. Institut canadien de recherches sur les pâtes et papiers. III. Canada. Environnement Canada. IV. Coll.: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 1/RM/16.

TD899.W65R43 1991 676'.042 C92-099529-2F

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1992
N° de cat. En 49-24/1-16
ISBN 0-662-58702-2

Commentaires

Pour formuler des commentaires ou obtenir des renseignements sur l'utilisation de la présente méthode de référence, s'adresser à :

Jim Fraser
Centre technique des eaux usées
Conservation et Protection
Environnement Canada
Burlington (Ontario) L7R 4A6

Pour obtenir d'autres exemplaires du présent document, s'adresser à :

Publications de la Protection de l'environnement
Direction du développement technologique
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0H3

Avant-propos

*La méthode décrite dans le présent rapport en vue de l'analyse des halogènes organiques adsorbables (AOX, c.-à-d. l'équivalent d'*adsorbable organic halogens*) dans des solutions aqueuses a été élaborée conjointement par le Centre technique des eaux usées d'Environnement Canada et par l'Institut canadien de recherches sur les pâtes et papiers (PAPRICAN). Elle porte principalement sur les résidus industriels liquides et les effluents provenant des usines de pâtes et papiers, bien qu'elle soit applicable à tous les milieux aqueux. Le présent document décrit en détail deux modes d'adsorption en vue de l'analyse de tels échantillons, soit l'adsorption sur colonnes et l'adsorption par agitation.*

Bien que d'autres méthodes soient en usage, la présente méthode de référence a été élaborée de façon à ce qu'il existe une norme aux fins de comparaison partout au Canada.

Table des matières

Avant-propos v
Liste des figures viii
Liste des tableaux viii

Section 1
Introduction 1

Section 2
Domaine d'application 2

Section 3
Appareillage 3

Section 4
Réactifs et matériaux 6

Section 5
Prélèvement des échantillons 8

Section 6
Mode opératoire 9
6.1 Adsorption sur colonnes 9
6.2 Adsorption par agitation 10
6.3 Blancs 11
6.4 Domaine de linéarité de l'appareil 11
6.5 Contrôle de la qualité 12

Section 7
Calculs 13
7.1 Adsorption sur colonnes 13
7.2 Adsorption par agitation 13

Section 8
Résultats 14

Section 9
Précision 15

Section 10
Nettoyage 17

Références 18

Bibliographie 19

Annexe
Méthodes apparentées 20

Liste des figures

1 Adsorption sur charbon actif 4

2 Zones de combustion des analyseurs d'AOX 4

3 Cellule microcoulométrique 5

Liste des tableaux

1 Exemples de coefficients de dilution pour divers types d'effluents 9

2 Précision des résultats des concentrations d'AOX . . . 15

3 Résultats de l'étude interlaboratoire des AOX 16

Section 1

Introduction

Dans la présente méthode de référence, les substances organiques halogénées d'un échantillon d'effluent acidifié sont adsorbées sur du charbon actif granulé (CAG). Les halogènes inorganiques également adsorbés sur le charbon sont éliminés par lavage avec une solution de nitrate. Le CAG et les matières organiques adsorbées sont ensuite pyrolysés dans un four à combustion. Les halogènes résultants (chlorures, bromures et iodures) sont dosés par microcoulométrie, et les résultats sont exprimés sous forme de teneur en chlorures. Les composés organofluorés sont indétectables.

L'adsorption peut se faire sur des colonnes garnies de CAG (méthode des colonnes) ou par agitation de l'échantillon au contact du CAG pendant une période déterminée (méthode par agitation). Ces deux variantes sont décrites dans la présente méthode. D'après deux études interlaboratoires effectuées avec des effluents d'usines de blanchiment de la pâte kraft (Bethge *et al.*, 1989; Fraser et Reeve, 1989), dans la plupart des cas les deux méthodes concordent. Pour les effluents finals, bruts ou non, ces études ont montré un écart maximal de 5 %. Toutefois, certains laboratoires ont signalé que, avec des effluents ou des échantillons prélevés à l'étape de la chloration qui renferment beaucoup de matières en suspension, l'écart des dosages des halogènes organiques adsorbables (AOX, c.-à-d. l'équivalent d'*adsorbable organic halogens*) entre les deux méthodes était appréciable. Il importe donc, pour la comparaison des résultats des dosages des AOX de ces échantillons, de toujours utiliser la même méthode d'adsorption. Pour les besoins de la réglementation des effluents finals, les deux méthodes sont acceptables, car elles s'accordent à 5 % près.

Section 2

Domaine d'application

La méthode s'applique à tous les types d'eaux naturelles et usées. Les halogènes organiques dosés grâce à cette méthode sont qualifiés d'adsorbables et comprennent les halogènes organiques présents en dissolution ou en suspension. D'autres méthodes de dosage des halogènes organiques, p. ex. la méthode du chlore organique total (Sjöström *et al.*, 1982) ou la méthode normalisée 5320 de l'*American Public Health Association* (APHA) (*cf.* annexe), donnent des résultats qui peuvent différer de ceux de la présente méthode.

En général, la plupart des organohalogénés sont récupérés par adsorption sur charbon actif. Toutefois, certaines substances volatiles telles que le chloroforme ne sont récupérées qu'en partie. En outre, certains composés tels que le chloroéthanol s'adsorbent faiblement sur le charbon actif, tandis que d'autres tels que l'acide chloroacétique peuvent être désorbés pendant le lavage au nitrate et sont, par conséquent, récupérés en partie seulement. En général, la concentration de ces composés dans les eaux naturelles et les eaux usées est relativement faible, ce qui fait que les AOX donnent une bonne idée de la concentration d'halogènes organiques totaux dans un échantillon. Dans les effluents des usines de pâtes et papiers, la concentration de brome et d'iode organiques est négligeable; les AOX sont donc presque entièrement constitués de chlore organique.

Section 3

Appareillage

Les articles *a*), *b*) et *f*) à *i*) sont nécessaires à l'adsorption sur colonnes; les articles *c*) à *h*) à l'adsorption par agitation.

a) **Module d'adsorption.** Selon le fabricant de l'analyseur d'AOX, le module d'adsorption est fourni avec des réservoirs pour échantillon pressurisés ou avec des burettes automatiques. L'échantillon s'écoule à débit constant dans deux colonnes de verre garnies de CAG, disposées en série, et chaque colonne est chemisée (figure 1*a*) ou 1*b*)).

b) **Fioles jaugées.** Fioles jaugées de 50 mL et de 100 mL.

c) **Agitateur.** Agitateur capable de mélanger à fond l'échantillon et le charbon actif. Peut être du type rotateur à puissance réglable ou du type oscillant.

d) **Fioles Erlenmeyer.** Fioles Erlenmeyer de 250 mL, graduées, à bouchon de verre ou à capuchon à vis garni de PTFE, à utiliser avec un agitateur rotateur.

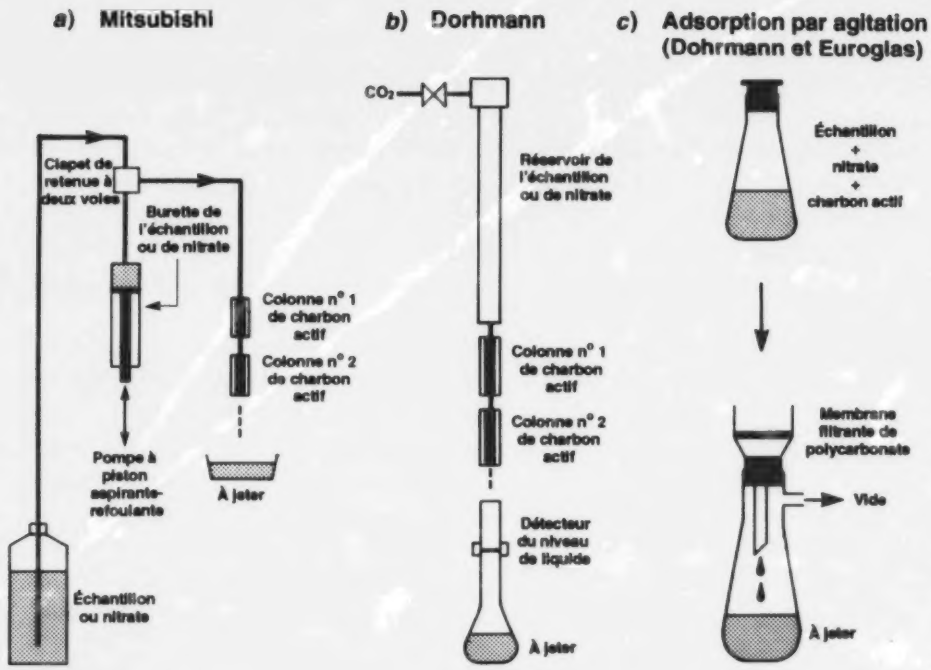
e) **Tubes à culture.** Tubes à culture de 50 mL ou plus, en verre, à capuchon à vis garni de PTFE assurant une fermeture étanche. À utiliser avec un agitateur oscillant.

f) **Dispositif de filtration sous vide.** Dispositif de filtration sous vide (figure 1*c*)), semblable à celui offert par la société Millipore.

g) **Membranes filtrantes de polycarbonate.** Membranes de polycarbonate de 25 mm de diamètre, à pores de 0,4 m de diamètre, de la société Nuclepore. Chaque filtre ne doit pas contenir plus de 0,2 µg de chlorures.

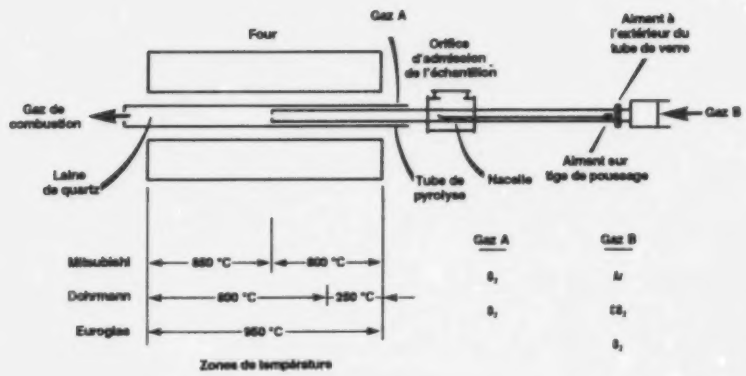
h) **Analyseur d'AOX.** Comprend une chambre de combustion multizone et une cellule de microcoulométrie. Le CAG et les substances organiques adsorbées (et la membrane filtrante de polycarbonate, dans le cas de l'adsorption par agitation) sont déposés dans une nacelle de quartz que l'on introduit dans l'orifice d'admission de l'échantillon*. La nacelle est d'abord poussée dans la zone de prépyrolyse où l'eau et les autres substances volatiles s'évaporent; elle passe ensuite dans la zone de combustion maintenue à au moins 800 °C (figure 2). Toutes les substances organiques renfermées dans la nacelle, y compris les substances volatiles, brûlent sous courant d'oxygène et les gaz émis sont amenés par le gaz vecteur dans la cellule microcoulométrique. La figure 3 montre les variantes de cellules de dosage trouvées dans le commerce. Des ions d'argent, produits par une électrode génératrice du même métal, précipitent les ions halogènes en formant des halogénures d'argent. Le courant exigé pour remplacer les ions d'argent précipités est intégré, puis sa valeur est traduite en une quantité équivalente de chlorures en microgrammes ou en

* Si on pratique l'adsorption par agitation, la nacelle et le tube de pyrolyse doivent être plus gros pour contenir la membrane filtrante de polycarbonate.



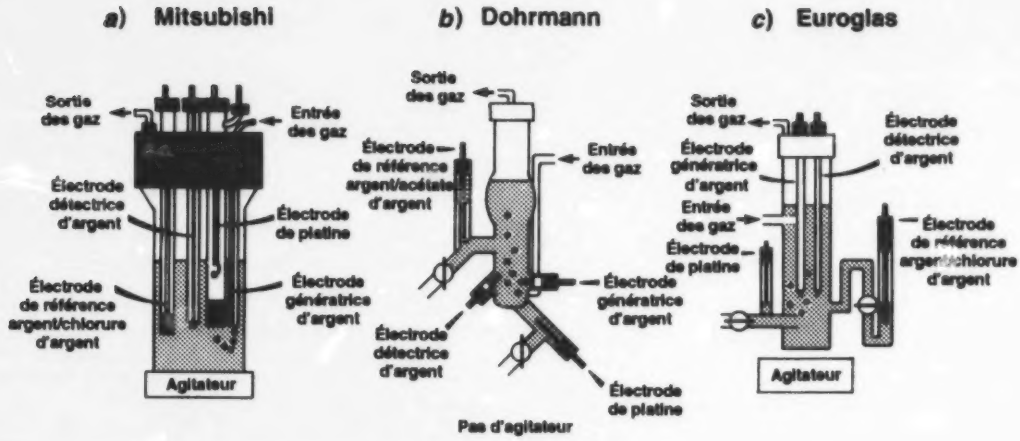
(Odendahl *et al.*, 1990)

Figure 1 **Adsorption sur charbon actif**
***a*) et *b*) sur colonnes;**
***c*) par agitation**



(Odendahl *et al.*, 1990)

Figure 2 **Zones de combustion des analyseurs d'AOX**



(Odendahl *et al.*, 1990)

Figure 3 Cellule microcoulométrique

nanogrammes. La surveillance de la force électromotrice de la cellule, l'intégration du courant et sa conversion en unités de concentration se font électroniquement à l'intérieur de l'appareil.

On peut obtenir des analyseurs d'AOX des fabricants suivants :

- Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japon;
- Rosemount Analytical, Dohrmann Division, Santa Clara (Californie), États-Unis;
- Euroglas BV, Delft, Pays-Bas (adsorption par agitation seulement).

i) **Intégrateur.** Dans les appareils vendus sur le marché, il fait partie de l'analyseur d'AOX. Un enregistreur à bande de papier est également recommandé pour permettre le diagnostic des divers problèmes de marche tels que le mauvais fonctionnement du détecteur.

Section 4

Réactifs et matériaux

L'eau utilisée dans la préparation des diverses solutions doit être une eau de qualité «réactif de type II» ou de qualité supérieure*. En outre, elle ne devrait pas renfermer plus de 2 µg/L de chlore organique.

TOUTES LES SUBSTANCES CHIMIQUES DOIVENT ÊTRE DE QUALITÉ ANALYTIQUE, SAUF INDICATION DU CONTRAIRE

a) Charbon actif granulé (CAG) tamisé à une granulométrie uniforme de 150/75 µm (100/200 mesh, équivalent Tyler) et d'une teneur en chlore inférieure à 25 µg/g. – Peut être obtenu des fournisseurs d'analyseurs d'AOX**. Doit être exposé le moins possible à l'atmosphère du laboratoire et ne doit jamais être utilisé ni être entreposé à proximité ou à l'intérieur des laboratoires où l'on utilise des composés halogénés tels que des solvants chlorés ou de l'acide chlorhydrique.

b) Matière isolante incombustible comme le Cerafelt. – On façonne en bouchons cette matière, que l'on peut obtenir des fabricants d'analyseurs d'AOX, pour retenir le CAG dans les colonnes préparées.

c) Dioxyde de carbone, azote ou argon, purs à 99,99 %. – Le dioxyde de carbone ou l'azote est utilisé dans le module d'adsorption. L'argon ou le dioxyde de carbone est utilisé comme gaz vecteur dans la chambre de combustion (figure 2). Suivre les recommandations du fabricant.

d) Oxygène pur à 99,99 %, pour la combustion.

e) Acide acétique aqueux, à une concentration allant de 70 à 80 %, selon les recommandations du fabricant.

f) Acide nitrique (HNO_3) concentré.

g) Sulfite de sodium (anhydre) (Na_2SO_3) en cristaux.

h) Étalon de chlorure de sodium (NaCl). – Dissoudre 0,1648 g de NaCl et étendre à 100 mL avec de l'eau; 1 µL = 1 µg de Cl^-.

---

* Les caractéristiques de l'eau de qualité «réactif» sont décrites dans la norme ASTM D1193-77. Celles de l'eau de qualité «réactif de type II» sont les suivantes :

Matières totales, max. : 1,0 mg/L
Conductivité électrique, max. : 1,0 µS/cm à 25 °C
Durée minimale de rétention de couleur du permanganate de potassium : 60 min
Concentration maximale de silice soluble : indétectable.

** Le charbon actif est également fourni sous forme de poudre par certains fabricants d'analyseurs d'AOX. Les écarts d'adsorption entre le charbon en granules et en poudre n'ont pas été établis.

i) Étalon de chlorure d'ammonium (NH_4Cl).
– Dissoudre 0,1509 g de NH_4Cl et étendre à 100 mL avec de l'eau;
1 µL = 1 µg de Cl^-.

j) Solution de nitrate, 5,0 g/L de NO_3^-.
– Dissoudre 8,2 g de KNO_3 dans de l'eau. Régler le pH à 2 avec de l'acide nitrique, puis étendre à 1 L.

k) Solution mère de trichlorophénol.
– Dissoudre 1,856 g de 2,4,6-trichlorophénol dans du méthanol (de qualité «CLHP» permettant l'analyse en chromatographie en phase liquide à haute performance) et étendre à 100 mL avec du méthanol; 1 µL = 10 µg de Cl^-.

l) Solution étalon de trichlorophénol.
– Diluer 20 fois de la solution mère de trichlorophénol dans du méthanol;
1 µL = 0,5 µg de Cl^-.

Section 5

Prélèvement des échantillons

L'endroit où l'échantillon est prélevé doit être soigneusement choisi de sorte que l'agitation y soit suffisante et que l'échantillon soit représentatif de l'effluent étudié.

Prélever des échantillons composés sur une période de temps adéquate et les conserver dans des bouteilles de verre ambré à capuchon garni de PTFE. À défaut de bouteilles ambrées, utiliser des bouteilles de polyéthylène, mais conserver à l'obscurité.

Avec de l'acide nitrique, acidifier les échantillons prélevés en aval d'une installation d'épuration biologique à un pH de 1,5 à 2,0. Emplir complètement les bouteilles de l'échantillon et boucher.

Dans les échantillons d'effluents d'usines de blanchiment renfermant du chlore résiduel, ajouter des cristaux de sulfite de sodium*.

Si l'analyse doit tarder, réfrigérer à 4 °C, avec exposition minimale à la clarté**. Dans tous les cas, noter la durée d'entreposage et la température.

---

* L'ajout de sulfite de sodium est nécessaire pour réduire le chlore résiduel qui peut, autrement, se transformer en chlore organique par réaction avec la matière organique de l'échantillon. Pour vérifier la présence de chlore résiduel, transvaser de 5 à 10 mL d'échantillon dans un tube à essai. Dissoudre quelques cristaux d'iodure de potassium dans l'échantillon, puis ajouter de 3 à 5 gouttes d'une solution d'amidon à 1 %. La couleur bleue dénote la présence de chlore résiduel. D'autres agents oxydants peuvent donner la même réaction.

La quantité de sulfite ajoutée peut devoir être corrigée selon le résultat de la réaction à l'amidon. Éviter d'ajouter un excès de sulfite, ce qui pourrait mener à des résultats péchant par défaut. Commencer par 5 mg/L et en ajouter davantage s'il y a lieu, jusqu'à la disparition de la couleur bleue. L'essai du chlore résiduel et l'ajout du sulfite de sodium, le cas échéant, doivent se faire au moment du prélèvement de l'échantillon.

** Aucune modification statistique n'a été observée dans la concentration d'AOX de l'effluent final d'une usine de pâte kraft après un entreposage de 12 semaines dans ces conditions. Toutefois, d'autres résidus industriels liquides du procédé kraft, y compris ceux de la chloration et de l'extraction alcaline, se sont révélés instables moins de deux jours après le prélèvement et devraient donc être analysés sans délai.

Les échantillons ne doivent pas être congelés. La congélation immédiate des effluents prélevés à l'étape de la chloration et à l'étape de l'extraction alcaline n'en a pas augmenté de façon notable la stabilité par rapport à la réfrigération. En outre, la congélation et le dégel répétés ont conféré une forte instabilité à tous les échantillons étudiés.

Section 6

Mode opératoire

Il importe que toutes les étapes du mode opératoire se déroulent dans une atmosphère exempte d'halogènes. Afin d'éviter la contamination par les halogènes, toujours utiliser le bon équipement tel qu'une cuiller à mesurer, des pinces ou des brucelles durant la manipulation des diverses substances (p. ex., CAG, membranes filtrantes de polycarbonate, nacelle de quartz) utilisées pour la présente analyse.

6.1 Adsorption sur colonnes

Agiter vigoureusement la bouteille de l'échantillon avant d'en prélever une partie aliquote, pour en assurer l'homogénéité. Un barreau et un agitateur magnétique peuvent faciliter l'opération. Si l'échantillon renferme beaucoup de matières en suspension, poursuivre le brassage durant le prélèvement. Dans ce cas, une pipette de gros diamètre intérieur convient. Toute substance adhérant aux parois de la pipette doit être éliminée par rinçage.

Dans la plupart des cas, il faut diluer l'échantillon pour amener la concentration d'AOX dans le domaine de linéarité de l'appareil d'analyse. Ce domaine peut varier selon le type de l'appareil et doit être déterminé au moyen d'une courbe du domaine de linéarité. Le tableau 1 donne des exemples de coefficients de dilution pour divers types d'effluents d'usines. D'autres types d'eaux naturelles ou usées peuvent exiger une dilution considérablement moindre ou nulle. Régler le pH au moyen d'acide nitrique en utilisant un pH-mètre ou une sonde pH. Le pH final, après dilution, doit se situer entre 1,5 et 2,0.

Si l'échantillon dilué renferme peu ou point de matières en suspension, passer aux étapes décrites sous la rubrique «Premier cas : Échantillons à ne pas filtrer». Toutefois, si la colonne d'adsorption s'obstrue, l'échantillon doit d'abord être filtré comme il est décrit sous la rubrique «Deuxième cas : Échantillons à filtrer». La plupart des échantillons ne devraient pas causer de colmatage, la concentration de matières en suspension étant habituellement négligeable après dilution.

Premier cas : Échantillons à ne pas filtrer

Au moyen de la cuiller à mesurer fournie avec l'appareil, garnir deux colonnes

Tableau 1 Exemples de coefficients de dilution pour divers types d'effluents

Effluent	Coefficient de dilution
Chloration	500 à 1 000
Extraction alcaline	500 à 1 000
Combiné (brut)	100
Combiné (traité)	50

d'adsorption en verre avec environ 40 mg de CAG chacune. Chaque colonne est garnie de tampons de Cerafelt à chacune de ses extrémités. Insérer chaque colonne dans sa chemise, les relier en série et les brancher au module d'adsorption.

Placer une partie aliquote mesurée d'échantillon, diluée si nécessaire (jusqu'à 100 mL, ordinairement 25 à 50 mL), dans le récipient de l'échantillon du module d'adsorption et commencer à la faire passer par les colonnes. Selon le type de module d'adsorption utilisé, le débit est soit préréglé à 3 mL/min, soit corrigé selon les besoins.

Après le passage de l'échantillon dans les colonnes, arrêter l'écoulement, rincer le réservoir du module d'adsorption avec 10 à 20 mL d'eau, puis laver les colonnes avec 4 mL d'une solution de nitrate au débit de 1 à 3 mL/min ou au débit recommandé par le fabricant.

Retirer la colonne supérieure de sa chemise, puis, au moyen d'une tige éjectrice propre (fournie par le fabricant), expulser le CAG et les tampons en les recueillant dans la nacelle.

Soumettre le CAG à la pyrolyse et déterminer sa teneur en halogènes. Répéter l'opération avec le garnissage de la colonne inférieure. Le dosage microcoulométrique est effectué par l'appareil, qui donne la quantité absolue d'halogènes en µg ou en ng. Pour le contrôle de la cellule microcoulométrique, on peut utiliser un enregistreur à bande de papier.

De la quantité totale d'halogènes organiques mesurée sur les deux colonnes, au moins 90 % devraient avoir été adsorbés sur la colonne supérieure et 10 % ou moins sur la colonne inférieure. Si, dans ce dernier cas, le taux est supérieur à 10 %, répéter l'analyse avec un échantillon plus dilué. La réduction du débit de l'échantillon peut également améliorer la récupération des halogènes dans la colonne supérieure.

Effectuer le dosage à deux degrés de dilution. Si l'écart entre les valeurs d'analyses répétées est de plus de 10 %, recommencer le dosage à une dilution différente.

Deuxième cas : Échantillons à filtrer

Filtrer la quantité requise d'échantillon, dilué si nécessaire, sur une membrane filtrante de polycarbonate dans l'unité de filtration. Effectuer une analyse séparée des AOX du filtrat, comme il est décrit à la rubrique «Premier cas». Remplacer la fiole de l'unité de filtration par une fiole propre et laver le filtre avec 4 mL de solution de nitrate (*cf.* 4 *j*)). Faire brûler le filtre et les matières solides, puis déterminer leur teneur en halogènes selon le mode opératoire décrit dans les pages précédentes. La teneur en AOX des matières solides doit s'ajouter à celle du filtrat pour donner la teneur totale en AOX de l'échantillon.

Effectuer le dosage à deux degrés de dilution. Si l'écart entre les valeurs d'analyses répétées est de plus de 10 %, recommencer le dosage à une dilution plus forte.

6.2 Adsorption par agitation

Pour la dilution et l'acidification de l'échantillon, suivre le mode opératoire donné pour la méthode d'adsorption sur colonnes.

Au moyen d'une pipette, transvaser un volume convenable de l'échantillon acidifié dans une fiole Erlenmeyer de 250 mL ou dans un tube à culture de 50 mL, ajouter 40 mg de CAG (à l'aide de la cuiller à

mesurer), puis 5 mL de la solution de nitrate; boucher ensuite la fiole. Agiter mécaniquement 1 h afin de s'assurer du mélange complet de l'échantillon et du CAG.

À la fin de l'opération, filtrer sur membrane de polycarbonate, dans l'appareil de filtration. Rincer la fiole et la paroi de l'entonnoir de filtration avec de petits volumes de la solution de nitrate, environ 25 mL en tout. Après séparation de l'unité de filtration, rincer la partie supérieure du tube de filtration avec une quantité minime de la solution de nitrate (de 2 à 5 mL) afin de transvaser tout résidu de CAG sur la membrane de polycarbonate.

Transvaser le filtre et le CAG dans la nacelle de quartz et soumettre à la pyrolyse afin de déterminer la teneur en halogènes.

Effectuer le dosage à deux degrés de dilution. Si l'écart entre les résultats d'analyses répétées est de plus de 10 %, recommencer le dosage à une dilution plus forte.

6.3 Blancs

Blanc de la méthode – Répéter le mode opératoire de l'adsorption sur colonnes ou par agitation, en remplaçant l'échantillon par de l'eau. La quantité de CAG utilisée avec l'échantillon et le blanc doit être la même. Utiliser également la cuiller à mesurer pour faire en sorte que la quantité de CAG déposée dans la nacelle soit toujours la même. Ce blanc devrait donner une valeur de moins de 2 µg pour 100 mL d'eau ayant traversé la colonne. Un double essai à blanc est à effectuer chaque jour que des échantillons sont analysés.

Blanc de CAG – Soumettre directement à la pyrolyse un échantillon de CAG en s'assurant que la quantité utilisée est la même qu'avec l'échantillon. À cette fin, utiliser la cuiller à mesurer. Cet essai à blanc est à effectuer en double chaque jour que des échantillons sont analysés. Dans ce cas, la concentration donnée par le CAG ne devrait pas dépasser 25 µg/g.

Blanc de la membrane filtrante de polycarbonate (uniquement pour les échantillons à filtrer, adsorbés sur colonnes) – Soumettre directement à la pyrolyse une membrane filtrante de polycarbonate et déterminer sa teneur en halogènes. Cet essai à blanc est à effectuer en double sur chaque lot de membranes.

6.4 Domaine de linéarité de l'appareil

Déterminer le domaine de linéarité de l'appareil en analysant plusieurs parties aliquotes de la solution étalon de 2,4,6-trichlorophénol. L'intervalle typique des volumes à utiliser est de 0,5 à 50 µL, mais on peut en utiliser de plus gros. Injecter directement sur le CAG et déterminer la teneur en chlorures, après pyrolyse, en corrigeant les résultats pour tenir compte de l'effet du CAG.

Construire le graphique des résultats en µg en fonction de la teneur prévue en chlorures. La courbe sert à déterminer le domaine de linéarité à partir duquel on peut établir le coefficient optimal de dilution des échantillons. Le domaine de linéarité, qui doit être établi avant les essais, est ensuite vérifié à l'occasion ou après tout entretien majeur de l'appareil.

Même si le domaine de linéarité de la méthode va jusqu'à 50 µg de chlorures, il n'est par recommandé d'analyser des échantillons qui en renferment plus de

25 µg, ce qui prolongerait de beaucoup la période de récupération de la cellule microcoulométrique.

6.5 Contrôle de la qualité

a) Étalon de chlorure de sodium – Il sert à vérifier le fonctionnement de la cellule de titrage et du microcoulomètre. Injecter directement 10 µL de l'étalon dans la solution d'acide acétique de la cellule. Éviter de toucher aux électrodes. L'écart entre la valeur prévue et la quantité de chlorures décelée ne devrait pas dépasser 5 %. Cette vérification est à effectuer chaque jour que l'on fait des analyses d'échantillons.

b) Solution étalon de référence – Chaque jour que l'on analyse des échantillons, injecter directement dans le CAG de la nacelle des parties aliquotes de la solution étalon de trichlorophénol. Faire au moins deux injections, à des volumes différents, dans le domaine de linéarité de l'appareil. Corriger la valeur donnée pour les AOX en tenant compte de la contribution du CAG. La valeur trouvée devrait se situer à l'intérieur de la fourchette de 95 à 105 % de la valeur prévue. Si le résultat est trop faible, vérifier la perte possible d'halogénures d'hydrogène dans le four de pyrolyse et l'entrée de la cellule de titrage au moyen de l'étalon de chlorure d'ammonium.

c) Étalon de chlorure d'ammonium – Pour vérifier les pertes possibles d'halogénures d'hydrogène, injecter directement 10 µL de l'étalon dans la nacelle de quartz. La quantité récupérée devrait être d'au moins 95 %. Il est préférable d'utiliser une nacelle de quartz à cette seule fin, car une nacelle sur laquelle subsistent des dépôts peut abaisser considérablement le taux de récupération. Cet essai n'est pas réalisé de façon systématique et ne devrait être mené que lorsqu'on soupçonne une perte d'halogénure attribuable à une fuite.

d) Récupération de l'ajout dosé. – Il est recommandé de faire journellement des dosages avec des ajouts dosés de trichlorophénol. Cela est particulièrement à conseiller pour les échantillons analysés pour la première fois ou pour les types d'échantillons analysés de façon irrégulière. Il faudrait pouvoir récupérer 90 % de l'ajout dosé. Un faible taux de récupération peut être attribuable à la matrice (p. ex. la présence d'une forte concentration de matières organiques). L'analyse de l'échantillon à plusieurs degrés de dilution peut également aider à cerner ce type de problème.

Section 7

Calculs

Déterminer mathématiquement la concentration d'AOX dans l'échantillon, sous forme de chlorures, à l'aide de l'une des équations données ci-dessous.

7.1 Adsorption sur colonnes

Premier cas : Échantillons à ne pas filtrer

$$\text{AOX (mg/L)} = \frac{(C_1 + C_2 - C_3) \times d}{1\,000 \times V} \qquad (1)$$

où : C_1 est la quantité d'AOX dans la colonne supérieure, en µg;

C_2 la quantité d'AOX dans la colonne inférieure, en µg;

C_3 la moyenne des quantités d'AOX donnés par les essais répétés à blanc de la méthode, en µg; chaque blanc de la méthode est la somme des AOX de chaque colonne;

d le coefficient de dilution;

V le volume d'échantillon soumis à l'adsorption, en L.

Le facteur de multiplication pour passer des µg/L aux mg/L est de 1 000.

Deuxième cas : Échantillons à filtrer

$$\text{AOX des matière solides (mg/L)} = \frac{(C_4 - C_5) \times d}{1\,000 \times V} \qquad (2)$$

où : C_4 est la quantité d'AOX dans les matières solides et la membrane filtrante de polycarbonate, en µg;

C_5 la moyenne de la quantité d'AOX déterminée d'après l'essai en blanc répété des membranes filtrantes de polycarbonate, en µg;

d le coefficient de dilution;

V le volume d'échantillon soumis à la filtration, en L.

La concentration totale d'AOX dans l'échantillon, en milligrammes par litre, égale la teneur du filtrat (d'après l'équation 1) plus celle des solides (d'après l'équation 2).

7.2 Adsorption par agitation

$$\text{AOX (mg/L)} = \frac{(C_1 - C_2) \times d}{1\,000 \times V} \qquad (3)$$

où : C_1 est la quantité d'AOX sur le CAG et la membrane filtrante de polycarbonate, en µg;

C_2 la moyenne des valeurs d'AOX données par l'analyse répétée des blancs de la méthode, en µg;

d le coefficient de dilution;

V le volume de l'échantillon soumis à l'adsorption, en L.

Le facteur de multiplication pour passer des µg/L aux mg/L est de 1 000.

Section 8

Résultats

Exprimer la moyenne des dosages répétés jusqu'à trois chiffres significatifs pour les concentrations d'AOX supérieures à 10 mg/L, et jusqu'à deux chiffres significatifs pour les valeurs inférieures à 10 mg/L. Préciser la durée d'entreposage et la température de chaque échantillon. Signaler tout écart par rapport au mode opératoire normalisé.

Dans le cas des effluents des usines de pâtes à papier, les résultats s'expriment généralement en kilogrammes par tonne de pâte. La conversion des mg/L en kg/t se fait grâce à la mesure du débit des effluents et des taux de production.

Section 9

Précision

a) Variation intralaboratoire. – On a déterminé la précision des essais d'après l'analyse de 171 dosages répétés des AOX effectués sur divers types d'effluents. Comme l'indique le tableau 2, la précision n'était pas directement proportionnelle à la concentration d'AOX, mais elle était représentée de la meilleure façon en divisant les données en 3 plages et en calculant la précision pour chacune des plages.

b) Variation interlaboratoire. – Une étude interlaboratoire a été effectuée sur 6 échantillons d'effluents d'usines de pâte kraft. Les 21 laboratoires participants ont utilisé la méthode d'adsorption sur colonnes ou par agitation (Fraser et Reeve, 1989). Les résultats sont représentés au tableau 3.

Tableau 2 Précision des résultats des concentrations d'AOX

Plage d'essai des AOX	Nombre de répétitions	Écart-type	Coefficient de variation, en %	Répétabilité (fondée sur la moyenne des répétitions, en %)
0 à 10	29	0,52	9,12	18,7
10,1 à 50	80	1,10	3,79	7,5
50,1 à 350	62	3,69	2,84	5,7

Tableau 3 Résultats de l'étude interlaboratoire des AOX

Échantillon	Moyenne des 21 laboratoires (AOX), en mg/L	Écart-type, en mg/L	Coefficient de variation, en %
1	216	23,2	11
2	5,9	1,1	19
3	2,9	0,6	21
4	32,8	4,3	13
5	7,4	0,6	8
6	3,8	0,6	16

Les échantillons énumérés dans le tableau 3 étaient les suivants :

1. Effluent du stade de la chloration.
2. Effluent final de l'épuration biologique.
3. Échantillon nº 2, dilué deux fois.
4. Effluent du stade de l'extraction alcaline.
5. Effluent combiné brut.
6. Échantillon nº 5, dilué deux fois.

Section 10

Nettoyage

La cellule de titrage ainsi que ses électrodes devraient être rincées au moins chaque jour que des échantillons sont analysés; la fréquence des nettoyages peut être augmentée au besoin, selon la matrice des échantillons et les concentrations analysées ou selon la performance générale de la cellule. Le nettoyage se fait comme suit :

- vidanger la cellule;
- la rincer à l'eau distillée ou désionisée;
- la rincer à l'acétone;
- la rincer trois fois à l'eau distillée ou désionisée;
- la rincer deux fois avec un électrolyte;
- la recharger avec l'électrolyte et la laisser se stabiliser avant de l'utiliser.

Si, après le nettoyage, une pellicule visible de substance persiste sur les parois de la cellule, un nettoyage plus poussé à l'acide chromique est exigé. À cette fin, détacher la cellule de l'unité de combustion, enlever toutes les électrodes sauf celle de référence et obturer leurs orifices avec une membrane résistante. Veiller particulièrement à empêcher le contact de l'acide chromique avec l'électrode de référence ou le branchement qui y mène. On peut également utiliser un détergent et un goupillon. En usage continu, les électrodes devraient durer de cinq à six mois.

Le tube de combustion devrait également être nettoyé régulièrement selon l'usage qui en est fait. À cette fin, on met le four hors tension et on en retire le tube.

ATTENTION : Le tube reste chaud pendant quelque temps et ne devrait donc être manipulé que par son extrémité froide. Après refroidissement, il peut être nettoyé à l'acide chromique. Le frittage du quartz finira par réduire l'efficacité, ce que l'on constatera généralement à la faible récupération des ajouts dosés et, graphiquement, par une déformation des pics, formant une traînée. En usage continu, les tubes de combustion devraient durer généralement au moins trois à quatre mois.

Les réservoirs des échantillons des modules d'adsorption devraient être lavés au moins une fois par mois au détergent avec de l'eau chaude et au goupillon, puis rincés à fond avec de l'eau chaude du robinet, avec de l'eau distillée et avec une solution nettoyante de nitrate.

Tous les joints toriques des diverses connexions doivent être vérifiés régulièrement pour y déceler des traces d'usure ou de fendillement.

Ces règles de nettoyage peuvent varier selon les recommandations du fabricant.

Références

1. BETHGE, P. O., Y. FRISK et H. L. HARDELL, «Determination of Chlorinated Organics in Pulp Mill Effluents», STFI Report No. 63 du SSVL Project «Environment 90», octobre 1989.

3. FRASER, J. L. et D. W. REEVE, «Adsorbable Organic Halogen, Interlaboratory Comparison Study», publications préliminaires de la section technique de l'ACPPP, Pacific Coast and Western Branches Conference, Whistler (C.-B.), du 24 ou 27 mai 1989.

4. ODENDAHL, S. M., K. M. WEISHAR et D. W. REEVE, «Chlorinated Organic Matter in Bleached Chemical Pulp Production. Part II: A Review of Measurement Techniques for Effluents», *Pulp and Paper Can., 91(4)*, T136, 1990.

5. SJÖSTRÖM, L., R. RÅDESTRÖM et K. LINDSTRÖM, «Determination of Total Organic Chlorine in Spent Bleach Liquors», *Svensk Papperstid., 85(3)*, R7, 1982.

Bibliographie

1. DRESSMAN, R. C. et A. A. STEVENS, «The Analysis of Organohalides in Water - An Evaluation Update», *J. Am. Water Works Assoc., 75(8)*, 431, 1983.

2. STEVENS, A. A., R. C. DRESSMAN, R. K. SORRELL et H. J. BRASS, «Organic Halogen Measurements: Current Uses and Future Prospects», *J. Am. Water Works Assoc., 77(4)*, 146 (1985).

3. TAKAHASHI, Y., R. T. MOORE et R. J. JOYCE, «Measurement of Total Organic Halides (TOX) and Purgeable Organic Halides (POX) in Water Using Carbon Adsorption and Microcoulometric Determination», *Chemistry in Water Reuse*, vol. 2, W. J. Cooper, éd., Ann Arbor (Michigan), Ann Arbor Science Publishers, chapitre 7, p. 127-146, 1981.

Annexe

Méthodes apparentées

1. APHA Standard Method 5320, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Publié par l'APHA, l'AWWA et la WPCF, 17e édition, 1989.
2. États-Unis, EPA Method 9020.
3. Norme allemande DIN 38409.
4. SCAN-W 9:89.